

## **REMARKS**

### **Status of Claims**

Claims 1 and 5-12 are pending, of which claims 1 and 11-12 are independent. Claims 1 and 5 have been amended to correct informalities in the claim language and to more clearly define the intended subject matter. Claims 9-12 have been added. Care has been taken to avoid introducing new matter.

### **Objection to the Specification**

The title of the disclosure was objected to. Applicant respectfully submits that the amendment made to the title overcomes this objection.

The abstract of the disclosure was objected to. Applicant respectfully submits that the amendment made to the abstract overcomes this objection.

The specification was objected to because line 23 of paragraph [0030] is allegedly unclear. Applicant respectfully submits that the amendment made to the specification overcomes this objection.

The specification was also objected to because Table 1 is not included in the specification. Applicant respectfully submits that the amendment made to the specification overcomes this objection. It is respectfully submitted that Table 1 is fully disclosed in the PCT Application No. PCT/JP2005/004443, of which the present application is a national phase, and the disclosure of which Application has been incorporated by reference, but is inadvertently omitted from the specification. Applicant is submitting PCT Application No. PCT/JP2005/004443 (published as WO/2005/088761) and the English translation thereof including the inadvertently omitted Table 1 (see, paragraph [0076]) for the Examiner's review.

**Claim Objection**

Claims 1 and 5-8 were objected to because of the informalities. Applicant respectfully submits that the amendments made to claim 1 overcome this objection.

**Rejection under 35 U.S.C. § 112, second paragraph**

Claim 5 was rejected under 35 U.S.C. § 112, second paragraph, as allegedly being indefinite. Applicant respectfully submits that the amendments made to claims 1 and 5 overcome this rejection.

**Rejection under 35 U.S.C. § 102/103**

Claims 1 and 6 were rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by, or in the alternative, under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Park et al. (US 2004/0048163). Claim 5 was rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Park et al. in view of Kim et al. (US 2003/0170534). Claims 7 and 8 were rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Park et al. in view of Shimamura et al. (EP 1396894).

Applicants respectfully submit that none of the cited references disclose or suggest the use of hydroperoxides, peroxyketals or ketone peroxides as the organic peroxide. In rejecting claim 1, the Examiner asserts that Park discloses the elements of claim 1, specifically, the organic peroxide including dialkylperoxides, peroxy esters and diacylperoxides. However, it is clear that, at a minimum, Park fails to disclose the use of hydroperoxides, peroxyketals or ketone peroxides as the organic peroxide. It is also clear that the remaining cited references fail to cure the deficiency of Park, and it would not have been obvious to add this feature to any combination of the cited references.

Accordingly, claim 1 and all claims dependent thereon are patentable. Thus, it is requested that the Examiner withdraw the rejections of claims 1 and 5-8 under 35 U.S.C. §102/103.

### **New Claims**

Since new claims 9 and 10 depend upon claim 1, these claims are also patentable over the cited references for at least the same reasons as claim 1.

Since new independent claims 11 and 12 recite “hydroperoxides, peroxyketals, and ketone peroxides” as the organic peroxide similar to claim 1, claims 11 and 12 are patentable over the cited references for at least the same reasons as claim 1.

**Conclusion**

Having fully responded to all matters raised in the Office Action, Applicant submits that all claims are in condition for allowance, an indication for which is respectfully solicited. If there are any outstanding issues that might be resolved by an interview or an Examiner's amendment, the Examiner is requested to call Applicant's attorney at the telephone number shown below.

To the extent necessary, a petition for an extension of time under 37 C.F.R. 1.136 is hereby made. Please charge any shortage in fees due in connection with the filing of this paper, including extension of time fees, to Deposit Account 500417 and please credit any excess fees to such deposit account.

Respectfully submitted,

McDERMOTT WILL & EMERY LLP



Takashi Saito  
Limited Recognition No. L0123

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
Phone: 202.756.8000 MEF:TS:MaM  
Facsimile: 202.756.8087  
**Date: August 25, 2009**

**Please recognize our Customer No. 53080  
as our correspondence address.**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

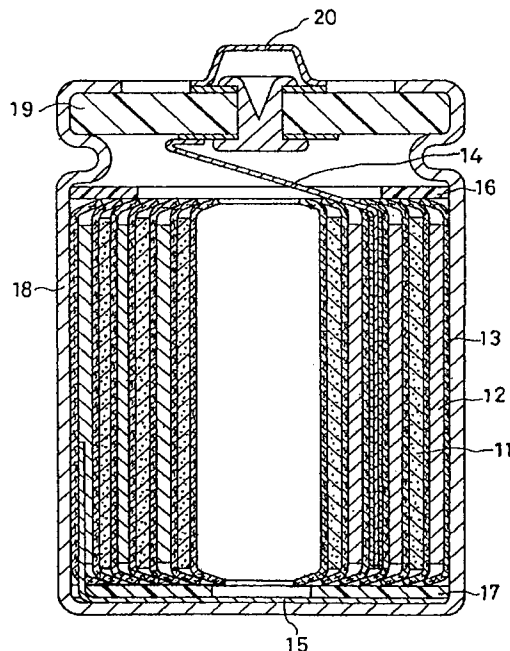
(10) 国際公開番号  
WO 2005/088761 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/02, 4/38, 4/58 (74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004443
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-074254 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武澤 秀治 (TAKEZAWA, Hideharu).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

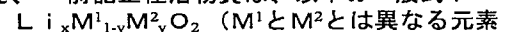
(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material and a nonaqueous electrolyte, wherein the positive electrode active material contains at least one lithium-containing composite oxide of the general formula:  $Li_xM^1_{1-y}M^2_yO_2$  (in which  $M^1$  and  $M^2$  represent different elements;  $M^1$  is Ni or Co;  $M^2$  is at least one member selected from among Ni, Co, Mn, Mg and Al;  $1 \leq x \leq 1.05$ ; and  $0 \leq y \leq 0.7$ ), wherein the negative electrode active material contains at least one member selected from the group consisting of silicon, tin, silicon-containing alloys and tin-containing alloys, and wherein an organic peroxide is contained in at least one of the positive electrode, negative electrode and nonaqueous electrolyte. An increase of battery capacity can be attained by this combination of positive electrode and negative electrode, and cycle characteristics can be enhanced by the containing of organic peroxide in at least one of the positive electrode, negative electrode and nonaqueous electrolyte.

(57) 要約: 正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備え、前記正極活物質は、以下の一般式:



であり、 $M^1$ はNiまたはCoであり、 $M^2$ はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ )で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、負極活物質は、シリコン、スズ、シリコン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも

1種を含み、正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されているリチウム二次電池。前記のような正極および負極の組み合わせを用いることにより、電池容量を向上させることができると共に、正極、負極および非水電解液の少なくとも1つが、有機過酸化物を含むことにより、サイクル特性を向上させることができる。



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### リチウム二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、高容量、かつサイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、ノート型パソコン、或いは携帯型通信機器などの駆動用電源として、ニッケルカドミウム蓄電池やニッケル水素蓄電池が主に用いられていた。近年では、電子機器のポータブル化やコードレス化が進展するに従って、二次電池の高エネルギー密度化や小型軽量化の要望がますます強くなっている。このような要望に答えるために、高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が開発されている。

[0003] リチウム二次電池の正極活物質および負極活物質には、数多くの材料が提案されている。例えば、負極活物質としては、特に黒鉛に代表される炭素材料が、可逆性に優れ、信頼性も高いことから実用化されている。その他、炭素材料よりも高容量が期待できるシリコンやスズなどの金属あるいはそれらの金属を含む合金材料も研究されている。また、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有遷移金属酸化物が提案されている。

[0004] 近年では、電子機器の高性能化が進み、より高容量でサイクル特性に優れた電池が求められている。例えば、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )を正極活物質として用いた電池の高温サイクル特性の劣化を改善するために、電解液に有機過酸化物を添加することが提案されている(特許文献1参照)。

[0005] 特許文献1においては、有機過酸化物の反応性の高さを利用して、負極上に被膜を形成させ、高温充電状態で正極から溶出したMnが負極活物質表面上に析出することを防止している。

特許文献1: 特開2004-47317号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は可逆容量がその他のリチウム含有遷移金属酸化物(例え

ば、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  など) に比べ低いため、原理的に高容量の電池を作製することができない。そのため、高容量化には  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  よりも可逆容量の大きい材料を用いる必要がある。また、電解液に有機過酸化物を添加することは、Mn析出による負極の不活性化の防止に対する効果はあるものの、正極からのMn溶出自体を止めるものではない。従って、100サイクル程度までの高温サイクル初期の特性は改善されるが、Mn溶出に伴って徐々に正極活物質表面が不活性化し、長期にわたる充放電サイクルを行うと、容量が低下するという問題がある。

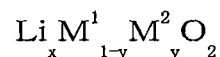
[0007] 一方、電池の高容量化に際しては、原理上、正極と共に負極の容量を上げる必要がある。例えば、高容量であるシリコンやスズを含む負極活物質を用いる場合、リチウムを吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいため、通常負極表面を覆っている被膜が十分に電解液からの保護機能を果たさない場合がある。なお、負極においては、充電初期に、その表面が電解液成分との反応により被膜で覆われる。その被膜は、負極活物質を電解液から保護する機能を有するとともに、リチウムの吸蔵および放出を円滑に進行させる役割を有していると考えられている。

[0008] 負極の表面に形成された被膜が物理的あるいは化学的に不安定であると、充放電で継続的に負極と電解液が反応し、負極の表面に被膜をさらに形成される。その結果、充放電効率の低下や内部抵抗の増加が生じ、サイクル特性の低下が生じる場合がある。特に、負極活物質に遷移金属が存在すると、負極表面での電解液の分解反応が加速され、サイクル特性がさらに低下することがある。

[0009] そこで、本発明は、高容量、かつサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備えるリチウム二次電池に関する。正極活物質は、以下の一般式：



( $\text{M}^1$ と $\text{M}^2$ とは異なる元素であり、 $\text{M}^1$ はNiまたはCoであり、 $\text{M}^2$ はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ ) で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、負極活物質は、シリコン、スズ、シリコ



ン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されている。

- [0011] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類およびケトンパーオキサイド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。
- [0012] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、非水電解液に含有されていることが好ましい。
- [0013] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、非水電解液の0.1〜5重量%を占めることが好ましい。
- [0014] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、負極に含有されていることが好ましい。
- [0015] 上記リチウム二次電池において、負極活物質は、シリコン含有合金を含むことが好ましい。
- [0016] 上記リチウム二次電池において、シリコン含有合金は、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体を含むか、またはシリコンと、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{FeSi}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{NiSi}$ および $\text{Cu}_3\text{Si}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とからなる合金を含むことがさらに好ましい。
- [0017] 上記リチウム二次電池において、金属間化合物は、 $\text{TiSi}_2$ であることがさらに好ましい。

### 発明の効果

- [0018] 本発明によれば、リチウム二次電池の電池容量を向上させることができるとともに、サイクル特性を向上されることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0019] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示す縦断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を、図1に示す。

図1のリチウム二次電池は、ステンレス鋼製の電池ケース18、そのケース18内に収容された極板群および非水電解液(図示せず)を含む。

極板群は、正極11と負極12とポリエチレン製のセパレータ13とからなり、正極11と負極12とがセパレータ13を介して渦巻状に捲回されている。その極板群の上部および下部には、それぞれ上部絶縁板16および下部絶縁板17が配置されている。ケース18の開口部は、ケース18の開口端部を、封口板19にかしめつけることにより、封口されている。

また、正極11には、アルミニウム製の正極リード14の一端が取り付けられており、その正極リード14の他端が、封口板19に接続されている。封口板19は、正極端子20と導通している。負極12には、ニッケル製の負極リード15の一端が取り付けられており、その負極リード15の他端は、負極端子を兼ねるケース18に接続されている。

[0021] 正極11は、正極集電体と正極集電体に担持された正極活物質層を含む。同様に、負極12は、負極集電体と負極集電体に担持された負極活物質層を含む。

[0022] 本発明においては、正極活物質として、一般式： $\text{Li M}_x^1 \text{M}_y^2 \text{O}_2$  ( $\text{M}^1$ と $\text{M}^2$ とは異なる元素であり、 $\text{M}^1$ はNiまたはCoであり、 $\text{M}^2$ はNi、Co、Mn、MgおよびAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ )で表されるリチウム含有複合酸化物が用いられる。

[0023] その中でも、 $\text{Li Co}_a \text{Mg}_{1-b} \text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$ )で表されるリチウム含有複合酸化物(A)、 $\text{Li Ni}_a \text{Co}_{1-b} \text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.35$ )で表されるリチウム含有複合酸化物(B)、あるいは $\text{Li Ni}_a \text{Mn}_{1-(b+c)} \text{Co}_c \text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ )で表されるリチウム複合酸化物(C)を、正極活物質として用いることが好ましい。

[0024] リチウム含有複合酸化物(A)において、コバルトの0.5モル%〜10モル%をマグネシウムで置換することにより、正極活物質の充放電での格子歪や構造破壊および粒子の割れ等を抑制することができる。

[0025] リチウム含有複合酸化物(B)において、Niの10モル%〜35モル%をCoで置換す

ることにより、充放電に伴う結晶構造変化を抑制することが可能となるため、高容量かつサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

また、リチウム複合酸化物(B)において、熱安定性を向上させるために、Niの1モル%〜10モル%をAlに置換してもよい。

[0026] リチウム複合酸化物(C)は、Niの10〜50モル%がCoに、さらにNiの10〜50モル%をMnに置換されている。このため、リチウム複合酸化物(C)は、安価な材料でありながら、一般的に知られているマンガンスピネル酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と比較した場合、Niを含有するため高容量である。

[0027] 上記リチウム複合酸化物(A)〜(C)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料よりも理論的に高容量である材料を用いられる。このような材料としては、シリコン(Si)、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)などの金属材料、前記金属材料を含む合金や金属間化合物、リチウム(Li)金属などが挙げられる。そのなかでも、SiまたはSnのような金属、Si含有合金およびSn含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種が、高容量であるために好ましい。さらには、体積容量密度および重量容量密度の両方が大きいと、Siが負極活物質としてさらに好ましい。

[0029] 負極活物質がSiを含む場合、高容量を維持しつつ、充放電時の体積変化を効果的に抑制する目的で、その負極活物質は、Si相の他にリチウムを吸蔵も放出もしない相を含むことが好ましい。

例えば、負極活物質がシリコン含有合金である場合、リチウムを吸蔵も放出もしない相としては、例えば、シリコンと、Ti、Ni、Co、Fe、CuおよびZrなどから選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属を含む合金とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属との金属間化合物とからなる相、および $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ などの導電性セラミックスとからなる相等が挙げられる。

[0030] 上記のうちでも、シリコンとTi、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属を含む合金とか

らなる相、またはシリコンと前記少なくとも1種の遷移金属との金属間化合物からなる相が好ましい。例えば、シリコンと、Ti、Ni、Co、Fe、CuおよびZrなどから選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相としては、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体からなる相、シリコンと、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{FeSi}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{NiSi}$ および $\text{Cu}_3\text{Si}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とを含む合金からなる相などが挙げられる。

このとき、前記少なくとも1種の遷移金属は、Tiを含むことがさらに好ましい。また、これらの相のなかでも、 $\text{TiSi}_2$ を含む層が特に好ましい。これは、 $\text{TiSi}_2$ は電子伝導性が高いからである。

なお、高容量という特徴が損なわれなければ、前述の合金等と黒鉛などの炭素材料との混合物を負極活物質として用いることもできる。

- [0031] 非水電解液は、非水溶媒およびその非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、フラノンなどの環状カルボン酸エステル、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、1, 2-メトキシエタン、1, 2-エトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸エステル誘導体、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられる。これらの非水溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、非水溶媒は、上記のようなものに限定されず、本発明の効果を損なわなけれ

ば、炭化水素基の一部をフッ素などのハロゲン元素で置換した環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、鎖状カーボネートなどを非水溶媒として用いることもできる。

[0032] リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  が挙げられる。また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  などのリチウムパーフルオロアルキルスルホン酸イミド、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  などのリチウムパーフルオロアルキルスルホン酸メチド等を用いることができる。これらのリチウム塩は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] さらに、本発明においては、正極、負極および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含まれる。

[0034] 有機過酸化物としては、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] ハイドロパーオキシド類としては、例えば、メチルハイドロパーオキシド、エチルハイドロパーオキシド、イソプロピルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシドなどの飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基を含むものや、過蟻酸、過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸などの過酸類が挙げられる。

ジアルキルパーオキシド類としては、ジエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、1, 3-ビス-*t*-ブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシドなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネートなどが挙げられ、ジアシルパーオキシド類としては、ジイソブチリルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。また、パーオキシケタール類としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

ケトンパーオキシド類としては、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドなどが挙げられる。

- [0036] 電池内に添加された有機過酸化物は、負極と反応し、有機過酸化物からなる被膜が負極上に形成される。有機過酸化物は反応性が高いため、有機過酸化物からなる被膜は、非水溶媒や溶質等の非水電解液成分からなる被膜よりも早い段階で形成される。また、この被膜は、緻密でありまた強固であるため、安定性に優れる。このため、この皮膜により、非水電解液成分が分解されることが抑制され、非水電解液成分を含む被膜の継続的な形成が防止される。これにより、充放電効率の低下を低減することが可能となる。
- [0037] また、正極上においても、有機過酸化物からなる皮膜が形成され、正極活物質と非水電解液との接触が低減されると考えられる。このため、正極活物質からの金属元素の溶出を低減して、正極活物質表面が不活性化することを防止できる。
- [0038] また、上記のような正極活物質と負極活物質とを用いることにより、電池容量を向上させることもできる。
- [0039] 以上のように、本発明においては、上記のような正極活物質、負極活物質、および有機過酸化物を組み合わせて用いている。これにより、非水電解液成分が分解されることによる、負極での継続的な皮膜形成の低減、正極活物質からの金属元素の溶出の抑制等が可能となるため、従来と比較して、サイクル特性を向上させることができると同時に、電池容量を向上させることができる。
- [0040] 有機過酸化物が正極活物質層に含まれる場合、有機過酸化物は、正極活物質層の0.01〜0.1重量%を占めることが好ましい。
- [0041] 有機過酸化物が負極活物質層に含まれる場合、負極活物質層の0.01〜0.1重量%を占めることが好ましい。
- [0042] 有機過酸化物が非水電解液に含まれる場合、有機過酸化物は、非水電解液の0.1〜5重量%を占めることが好ましい。有機過酸化物の量が0.1重量%未満になると、負極の保護する効果が十分に得られず、サイクル特性が低下する場合がある。有機過酸化物の量が5重量%を越えると、非水電解液のリチウムイオン導電率が低下し、レート特性が低下する場合がある。
- [0043] 正極活物質からの金属元素の溶出を防止するとともに、負極に有機過酸化物からなる被膜が形成されやすいように、有機過酸化物は、負極に含まれることが好ましい。

。

[0044] 以上のように、上記のような正極活物質、負極活物質および有機過酸化物を含むことにより、高電圧、高容量を達成するとともに、サイクル特性を向上することも可能となる。

[0045] なお、有機過酸化物は、正極および／または負極には、種々の方法で添加することができる。例えば、負極に有機過酸化物を添加する場合、負極活物質と導電剤と結着剤を含む負極合剤ペーストに、有機過酸化物を所定量添加すればよい。また、作製した負極板を、有機過酸化物を含有する溶媒に一定時間浸漬することにより、負極に、有機過酸化物を含有させることができる。これらのことは、正極においても、同様である。

また、有機過酸化物を非水電解液に含ませる場合には、所定量の有機過酸化物を非水電解液に添加すればよい。

[0046] 本発明のリチウム二次電池は、どのような形状であってもよい。例えば、本発明は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、または電気自動車等に用いる大型のリチウム二次電池などのいずれにも適用できる。

[0047] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

[0048] (電池A1～A7)

(負極の作製)

溶融法で得たTi-Si合金を出発原料とし、その出発原料を用いるメカニカルアロイング法により、負極活物質を作製した。前記出発原料において、TiとSiの比率は、Ti 37重量%-Si63重量%とした。また、メカニカルアロイングは、内容積95リットルのステンレス鋼製の容器を備える振動ボールミル(中央化工機(株)製、商品コード:FV-30)を用いて行った。

具体的には、出発原料2.5kgと1インチ径のステンレス鋼製ボール300kgとを、上記振動ボールミルの容器に入れ、その容器内を減圧した。次に、アルゴンガスを、その容器内が1気圧になるまで導入した。次いで、振動ボールミルの振幅を8mmに設

定し、駆動モータの回転数を1200rpmに設定して、72時間のメカニカルアロイングを行った。

- [0049] メカニカルアロイングにより得られた生成物の同定およびその結晶性の評価を、X線回折法を用いて行った。なお、X線源としてはCuK $\alpha$ 線を用い、加速電圧は50kVとし、加速電流は150mAとした。その結果、TiSi $_2$ に帰属されるピークのみが観測され、Si結晶に帰属されるピークは見られなかった。作製された負極活物質は、非晶質のSi相および結晶性のTiSi $_2$ 相の2相を含むことがわかった。

なお、メカニカルアロイングにより得られた合金を分級し、そのうちの平均粒径が5 $\mu$ mであるものを負極活物質として用いた。

- [0050] 負極活物質を75重量部と、導電剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製、商品名:デンカブラック、一次粒子の平均粒径:40nm)を15重量部と、結着剤であるポリアクリル酸を10重量部と、純水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。ここで、ポリアクリル酸の添加は、ポリアクリル酸水溶液(和光純薬工業(株)製、ポリアクリル酸固形分率25重量%)を用いて行った。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ10 $\mu$ mの電解銅箔からなる集電体上にドクターブレード法で塗布し、適切な厚みに圧延し、その後、100℃で12時間乾燥させて、負極を得た。なお、上記アセチレンブラックは、一次粒子の凝集体として存在した。このことは、以下の実施例においても同様である。

- [0051] (正極の作製)

正極活物質として、LiCo $_{0.98}$ Mg $_{0.02}$ O $_2$ を用いた。以下に、LiCo $_{0.98}$ Mg $_{0.02}$ O $_2$ の作製方法について説明する。

0.98mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含み、0.02mol/Lの濃度で硫酸マグネシウムを含む水溶液を、反応槽に連続供給し、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、コバルトとマグネシウムを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体を十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、Co $_{0.98}$ Mg $_{0.02}$ (OH) $_2$ であった。

- [0052] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとコバルトとマグネシウムとのモル比が、1:0.98:0.02になるように混合し、混合物を得た。その混合物を



、600℃で10時間仮焼成して、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉砕し、その粉砕した仮焼成物を、再度、900℃で10時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉砕し、分級して、式 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は、7  $\mu\text{m}$ であった。

[0053] 90重量部の $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末と、2重量部の、導電剤であるアセチレンブラックと、3重量部の、結着剤であるポリフッ化ビニリデン粉末とを混合し、混合物を得た。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを、正極集電体である、厚さ15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法で塗布し、十分に乾燥させることにより、正極を得た。

[0054] (非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度で溶解し、さらに、表1に示されるような有機過酸化物を添加して、非水電解液A1〜A7を調製した。有機過酸化物の量は、非水電解液の5重量%とした。また、有機過酸化物としては、市販のものをを用いた。

[0055] (円筒形電池の作製)

図1に示されような円筒型電池を作製した。

まず、超音波溶接で正極11にアルミニウム製の正極リード14を取り付けた。同様に、負極12に銅製の負極リード15を取り付けた。次いで、正極11および負極12を、帯状の多孔性ポリエチレン製のセパレータ13を介して渦巻き状に捲回して、電極群を得た。このとき、セパレータ13としては、正極および負極よりも幅が広いものをを用いた。

得られた電極群の上部および下部に、それぞれ、ポリプロピレン製の上部絶縁板16および下部絶縁板17を配し、次いで、その電極群を電池ケース18に挿入した。正極リード14の他方の端部を、正極端子20に導通した封口板19の裏面に接続した。また、負極リード15の他方の端部を、電池ケース18の底部に接続した。

次いで、所定量の非水電解液A1を、電池ケース18に注液し、電池ケース18の開口端部を、封口板19にかしめ付けることにより、電池を密閉した。このようにして、リチウム二次電池を得た。得られた電池を、電池A1とした。

[0056] また、非水電解液A2～A7を用いたこと以外、電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した、得られた電池を、それぞれ、電池A2～A7とした。

[0057] (電池A8およびA9)

負極活物質としてSi薄膜を含む負極を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化化合物として、クメンパーオキサイドまたはm-クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、電池A8および電池A9を作製した。

[0058] Si薄膜を含む負極を以下のようにして作製した。

厚さ20  $\mu$  mの銅箔からなる負極集電体上に、厚さ7  $\mu$  mのシリコン層を、シリコンをターゲットとして用いるRFマグネトロンスパッタリングによって形成した。RFマグネトロンスパッタリングは、真空チャンバー内に回転式ドラムを備えるRFマグネトロンスパッタ装置を用いて行った。スパッタリングは、真空チャンバーを $8 \times 10^{-4}$  Pa以下になるまで減圧し、その真空チャンバーに、アルゴンガスを50sccmの流量で導入しながら行った。RF電力は350Wとした。なお、上記負極集電体は、真空チャンバー内に設けられた回転式ドラム上に固定しておいた。

[0059] (電池A10)

正極活物質として、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A10とした。ここで、コバルト酸リチウムは、以下のようにして作製した。

炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と炭酸コバルト( $\text{CoCO}_3$ )とを、所定のモル比で混合し、混合物を得た。その混合物を、900℃で焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 $\text{LiCoO}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は8.5  $\mu$  mであった。

[0060] (電池A11)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ に用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A11とした。

[0061] 以下に、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の作製方法について説明する。

0.85mol/Lの濃度で硫酸ニッケルを含み、0.15mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含む水溶液を、反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとコバルトを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ であった。

[0062] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルとコバルトとのモル比が、1:0.85:0.15になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500℃で7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉砕し、その粉砕された仮焼成物を、再度800℃で15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉砕し、分級して、式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は9.5 μmであった。

[0063] (電池A12)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A12とした。ここで、 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を以下のようにして作製した。

[0064] 0.83mol/Lの濃度で硫酸ニッケルを含み、0.15mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含み、0.02mol/Lの濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を、反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとコバルトとアルミニウムを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ であった。

[0065] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が、1:0.83:0.15:0.02になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500℃で7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉砕し、その粉砕された仮焼成物を、再度800℃で15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉砕し、分級して、式 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は10 μmであった。

[0066] (電池A13)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A13とした。ここで、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を以下のようにして作製した。なお、上記正極活物質において、NiとMnとCoとのモル比の合計は1であり、Niのモル比とMnのモル比とCoのモル比とは同じである。

[0067] 硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸コバルトとを等モルずつ含み、それらの合計が1 mol/Lである水溶液を反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10〜13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとマンガンとコバルトとを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ であった。

[0068] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルととマンガンとコバルトとのモル比が、1:1/3:1/3:1/3になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500℃で7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉砕し、その粉砕された仮焼成物を、再度800℃で15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉砕し、分級して、式 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は10 μmであった。

[0069] (比較電池1および2)

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を用い、負極活物質としてTi-Si合金またはSi薄膜を用い、有機過酸化物を含まない非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、それぞれ比較電池1および比較電池2とした。

[0070] (比較電池3)

Ti-Si合金の代わりに、黒鉛(平均粒径20 μm)を負極活物質として用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm-クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池3とした。

[0071] (比較電池4)

Ti-Si合金の代わりに、黒鉛(平均粒径 $20\mu\text{m}$ )を負極活物質として用い、有機過酸化物を含まない非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池4とした。

[0072] (比較電池5)

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (平均粒径 $8\mu\text{m}$ )を用い、負極活物質としてTi-Si合金を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm-クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池5とした。

[0073] (比較電池6)

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用い、負極活物質として黒鉛を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm-クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池6とした。

[0074] (評価)

上記電池A1～A13および比較電池1～6を用い、充放電サイクル試験を、 $45^\circ\text{C}$ で、以下のように行った。

まず、電池を、充電電流 $0.2\text{C}$ ( $1\text{C}$ は1時間率電流値)で $4.15\text{V}$ まで充電し、次いで、 $0.2\text{C}$ の電流で電池電圧が $2.5\text{V}$ になるまで放電することを1サイクルとし、その充放電サイクルを100回繰り返した。1サイクル目での放電容量を、電池容量( $\text{mAh}$ )とした。

なお、上記サイクル試験において、充電の終了後あるいは放電の終了後には、30分間休止時間を設けた。

[0075] 1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を、百分率として表した値を容量維持率(%)とした。得られた結果を、表1に示す。なお、容量維持率が100%に近いほどサイクル寿命が良好であることを示す。また、表1には、非水電解液に含まれる有機過酸化物および電池容量を同時に示す。

[0076] [表1]

	正極活物質	負極活物質	有機過酸化物	電池容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池 A1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	クメンパーオキシサイド	2635	79
電池 A2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2642	85
電池 A3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	ジエチルパーオキシサイド	2611	76
電池 A4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	$\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネート	2629	74
電池 A5	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	過酸化ベンゾイル	2623	77
電池 A6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロ ヘキサン	2590	67
電池 A7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	アセチルアセトンパーオキシサイド	2636	72
電池 A8	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	クメンパーオキシサイド	2640	78
電池 A9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	m-クロロ口過安息香酸	2725	82
電池 A10	$\text{LiCoO}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2655	83
電池 A11	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2870	80
電池 A12	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2802	83
電池 A13	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2585	85
比較電池 1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	なし	2635	57
比較電池 2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	なし	2750	55
比較電池 3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	黒鉛	m-クロロ口過安息香酸	2280	82
比較電池 4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	黒鉛	なし	2284	80
比較電池 5	$\text{LiMnO}_4$	Ti-Si 合金	m-クロロ口過安息香酸	2250	73
比較電池 6	$\text{LiMnO}_4$	黒鉛	m-クロロ口過安息香酸	1923	79

[0077] 表1に示されるように、有機過酸化物を含まない比較電池1〜2と比較して、電池A

1〜A13では、サイクル特性が向上していた。

一方、負極活物質として黒鉛を用い、有機過酸化物を含まない比較電池4の場合には、電池容量が小さくなっていた。

[0078] 負極活物質のみが異なる比較電池3、正極活物質のみが異なる比較電池5または正極活物質および負極活物質の両方が異なる比較電池6と、電池A2とを比較した場合、電池A2の方が、電池容量および容量維持率の両方が向上していることがわかる。これは、本発明のような、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質と、Siなどを含む負極活物質と、有機過酸化物とを組み合わせた場合に、従来の場合と比較して、非水電解液成分を含む被膜の継続的な形成を防止し、これにより、サイクル特性の低下を抑制できたからであると考えられる。

[0079] また、電池A11〜13の結果から、正極活物質がAlやMnのような金属元素を含む場合には、サイクル特性の低下がさらに抑制されていることがわかる。

[0080] また、本実施例で用いた有機過酸化物以外にも、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類の有機過酸化物を用いても、同様の効果が得られる。

[0081] また、正極活物質において、コバルトまたはニッケルを、AlおよびMn以外の他の元素で置換し、また、置換された他の元素の割合を変化させても、同様の効果を得ることができる。

[0082] なお、本実施例では、Ti-Si合金またはSi薄膜を負極活物質に用いたが、Si以外のリチウムを吸蔵・放出できる金属の単体あるいはそのような金属を含む合金、またはリチウム金属を負極活物質に用いた場合も、同様の効果を得ることができる。

## 実施例 2

[0083] 本実施例では、非水電解液に含まれる有機過酸化物の含有量を変化させた。  
(電池B1〜B7)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度で溶解し、そこに、有機過酸化物であるm-クロロ過安息香酸を添加して、非水電解液を作製した。このとき、有機過酸化物の量を、非水

電解液の0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%または10重量%とした。このように作製した非水電解液を、それぞれ非水電解液B1〜B6とした。

このような非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池B1〜電池B6とした。

[0084] 上記のようにして得られた電池B1〜B6を用い、上記実施例1と同様にして、容量維持率を測定した。得られた結果を表2に示す。なお、表2には、非水電解液に占める有機過酸化物の割合(重量%)を同時に示す。

[0085] [表2]

	有機過酸化物の非水 電解液に占める割合 (重量%)	容量維持率 (%)
電池 B1	0.05	48
電池 B2	0.1	77
電池 B3	0.5	85
電池 B4	1.0	80
電池 B5	5.0	76
電池 B6	10	54

[0086] 表2の結果から、有機過酸化物の量を、非水電解液の0.1重量%〜5重量%とすることにより、サイクル特性が向上することがわかる。なお、m-クロロ過安息香酸以外の有機過酸化物を用いた場合でも、その有機過酸化物の量を非水電解液の0.1〜5重量%とすることにより、同様の傾向が得られた。

### 実施例 3

[0087] 本実施例では、有機過酸化物を非水電解液、負極、または正極に含有させた電池について評価を行った。

(電池C1)

(負極の作製)

実施例1で作製したTi-Si合金負極活物質75重量部と、アセチレンブラック(電気化学工業(株)製、商品名:デンカブラック、一次粒子の平均粒径:40nm)15重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、負極合剤を得た。この負極



合剤100重量部あたり、*m*-クロロ過安息香酸を0.05重量部混合して、混合物を得た。この混合物に、*N*-メチル-2-ピロリドンを加えて、負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを、厚さ10  $\mu$  mの電解銅箔からなる負極集電体にドクターブレード法で塗布し、適切な厚さに圧延し、その後、60°Cで乾燥して、負極を得た。

[0088] (正極の作製)

正極活物質としては $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ に用いた。これは、上記電池A11の場合と同様にして作製した。

90重量部の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 粉末と、2重量部のアセチレンブラックと、3重量部のポリフッ化ビニリデン粉末とを混合し、混合物を得た。得られた混合物に、*N*-メチル-2-ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを、厚さ15  $\mu$  mのアルミニウム箔からなる正極集電体上にドクターブレード法で塗布し、十分に乾燥させることにより、正極を得た。

[0089] (非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(DMC)を体積比1:2で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2Mの濃度で溶解することにより、非水電解液を作製した。

[0090] 以上のようにして得られた負極、正極および非水電解液を用いたこと以外、上記電池A2を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、電池C1とした。

[0091] (電池C2)

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(DMC)を体積比1:2で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2Mの濃度で溶解し、そこに*m*-クロロ過安息香酸を添加し、非水電解液を作製した。*m*-クロロ過安息香酸の量は、非水電解液の0.5重量%とした。

このような非水電解液を用い、負極に有機過酸化物を添加しなかったこと以外、上記電池C1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池C2とした。

[0092] (電池C3)

(正極の作製)

90重量部の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 粉末と、2重量部のアセチレンブラックと、3重量部のポリフッ化ビニリデン粉末と、0.05重量部のm-クロロ過安息香酸を混合し、混合物を得た。得られた混合物に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。このm-クロロ過安息香酸を含む正極合剤ペーストを用い、負極にm-クロロ過安息香酸を添加しなかったこと以外、上記電池C1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池C3とした。

[0093] (比較電池7)

有機過酸化物を負極に添加しなかったこと以外、上記電池C1を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、比較電池5とした。

[0094] 以上のようにして得られた電池C1～C3および比較電池7を用い、実施例1と同様にして、電池容量および容量維持率を求めた。得られた結果を、表3に示す。また、表3には、有機過酸化物の添加部位について、同時に示す。

[0095] [表3]

	有機過酸化物 の添加部位	電池容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池 C1	負極	2865	83
電池 C2	非水電解液	2846	75
電池 C3	正極	2822	69
比較電池 7	—	2833	51

[0096] 表3の結果から、比較電池7と比較して、電池C1～C3の容量維持率が向上していることがわかる。また、m-クロロ過安息香酸を負極に含有させた電池C1の場合には、m-クロロ過安息香酸を非水電解液に添加した電池C2やm-クロロ過安息香酸を正極に添加した電池C3の場合よりも、少量で顕著にサイクル特性が向上されることがわかった。

なお、m-クロロ過安息香酸以外の有機過酸化物を用いた場合でも、同様の傾向が得られた。

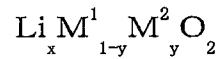
産業上の利用可能性

[0097] 本発明野リチウム二次電池は、高容量でかつサイクル特性が向上しているため、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源として用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] 正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極活物質は、以下の一般式：



( $\text{M}^1$ と $\text{M}^2$ とは異なる元素であり、 $\text{M}^1$ はNiまたはCoであり、 $\text{M}^2$ はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ )

で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、

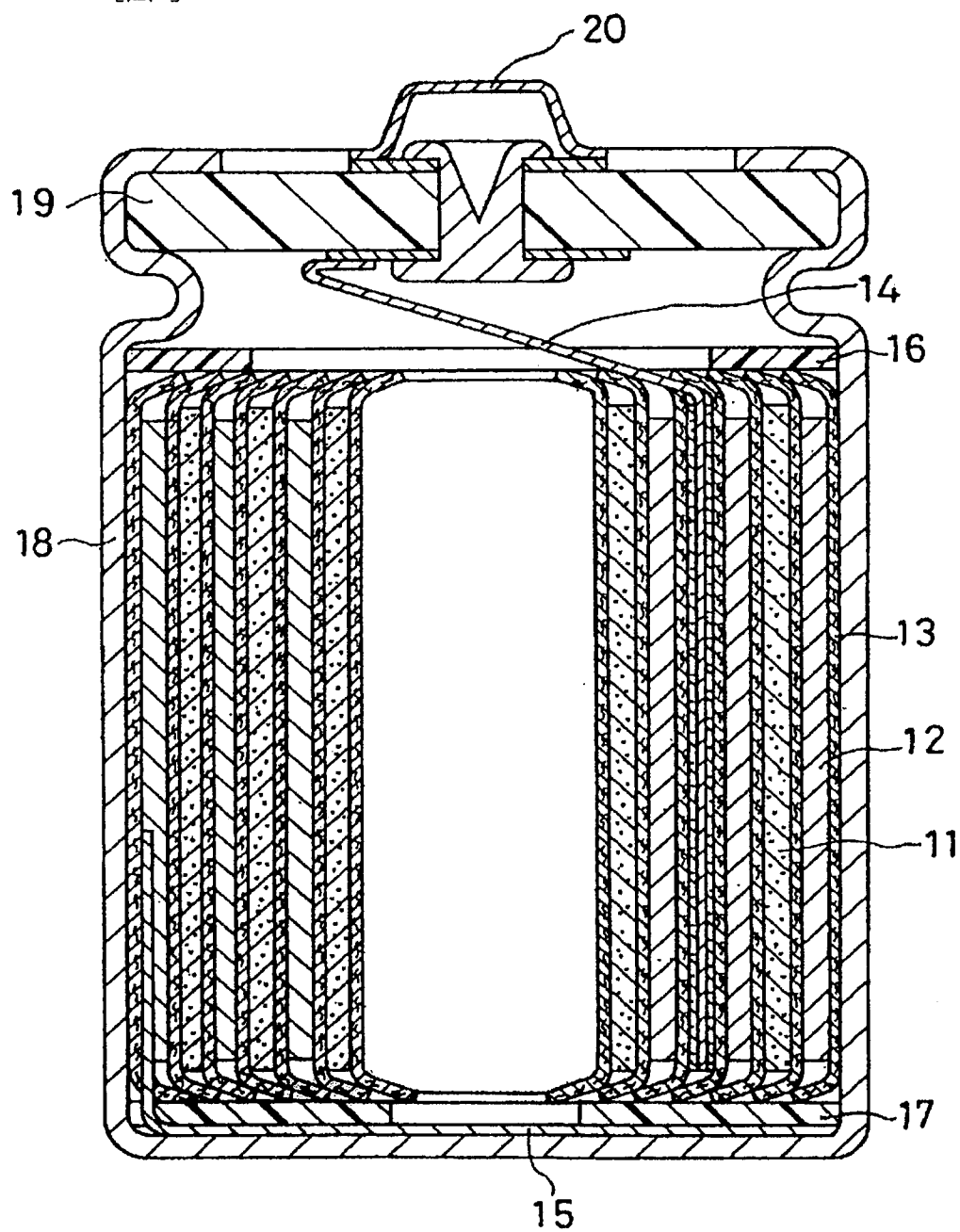
前記負極活物質は、シリコン、スズ、シリコン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されているリチウム二次電池。

- [2] 前記有機過酸化物は、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類およびケトンパーオキサイド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [3] 前記有機過酸化物が、前記非水電解液に含有されている請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [4] 前記有機過酸化物が、前記非水電解液の0.1〜5重量%を占める請求項3に記載のリチウム二次電池。
- [5] 前記有機過酸化物が、前記負極に含有されている請求項1または3に記載のリチウム二次電池。
- [6] 前記負極活物質が、シリコン含有合金を含む請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [7] 前記シリコン含有合金が、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体を含むか、またはシリコンと、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{FeSi}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{NiSi}$ および $\text{Cu}_3\text{Si}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とからなる合金を含む請求項6に記載のリチウム二次電池。

- [8] 前記金属間化合物が、 $\text{TiSi}_2$ である請求項7に記載のリチウム二次電池。

[図1]



## DESCRIPTION

## LITHIUM SECONDARY BATTERY

## Technical Field

[0001]

The present invention relates to a lithium secondary battery with a high capacity and excellent cycle characteristics.

## Background Art

[0002]

Conventionally, nickel-cadmium storage batteries and nickel-metal hydride storage batteries have been mainly used as power sources for driving notebook personal computers, portable communications devices, etc. Recently, electronic devices have been becoming cordless and more portable, thereby creating an increasing demand to heighten the energy density of secondary batteries and reduce their size and weight. To meet such demand, lithium secondary batteries with higher energy densities are being developed.

[0003]

With respect to the positive electrode active material and negative electrode active material of lithium secondary batteries, a large number of materials have been proposed. For example, particularly carbon materials such as

graphite have been commercialized as negative electrode active materials, since they have excellent reversibility and high reliability. Also, metals that are expected to provide higher capacities than carbon materials, such as silicon and tin, and alloy materials including such metals have been studied. Also, as the positive electrode active material, lithium-containing transition metal oxides such as  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  have been proposed.

[0004]

Recently, the performance of electronic devices has been becoming higher, thereby leading to a demand for batteries with higher capacities and excellent cycle characteristics. For example, in order to improve the deterioration of high-temperature cycle characteristics of batteries that use lithium manganate ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) as a positive electrode active material, it has been proposed to add an organic peroxide to an electrolyte (see Patent Document 1).

[0005]

In Patent Document 1, by utilizing the high reactivity of the organic peroxide, a film is formed on the negative electrode, thereby preventing Mn that has leached out of the positive electrode in a charged state at a high temperature from being deposited on the negative electrode active material surface.

Patent Document 1: Japanese Laid-Open Patent  
Publication No. 2004-47317



## Disclosure of Invention

### Problem That the Invention Is to Solve

[0006]

However, since  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  has a lower reversible capacity than other lithium-containing transition metal oxides (e.g.,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ ), it is theoretically not possible to produce a battery having a higher capacity. Hence, achieving a higher capacity requires the use of a material having a larger reversible capacity than  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Also, the addition of an organic peroxide to an electrolyte produces the effect of preventing the negative electrode from becoming inactivated by the deposition of Mn, but it does not stop the leaching of Mn from the positive electrode itself. Thus, although the characteristics in the early stage of high temperature cycles up to about 100th cycle are improved, the positive electrode active material surface gradually becomes inactivated due to the leaching of Mn. As a result, if charge/discharge cycles are applied for an extended period of time, a problem of capacity loss arises.

[0007]

Meanwhile, in heightening battery capacity, it is theoretically necessary to heighten the negative electrode capacity together with the positive electrode capacity. For example, when a negative electrode active material including silicon or tin, which has a high capacity, is used, it

undergoes large volume changes upon absorption and desorption of lithium, so that the film usually covering the negative electrode surface may not sufficiently perform the protective function against the electrolyte. It should be noted that the surface of a negative electrode is covered with a film due to reaction with electrolyte components in an early stage of charge. This film is believed to have the function of facilitating the absorption and desorption of lithium, as well as the function of protecting the negative electrode active material from the electrolyte.

[0008]

If the film formed on the negative electrode surface is physically or chemically unstable, the negative electrode continuously reacts with the electrolyte during charge and discharge, so that a film is further formed on the negative electrode surface. As a result, the charge/discharge efficiency lowers and the internal resistance increases, which may result in degradation of cycle characteristics.

Particularly, if the negative electrode active material includes a transition metal, the decomposition reaction of the electrolyte on the negative electrode surface is accelerated, which may result in a further degradation of cycle characteristics.

[0009]

It is therefore an object of the present invention to provide a lithium secondary battery with a high capacity

and excellent cycle characteristics.

#### Means for Solving the Problem

[0010]

The present invention relates to a lithium secondary battery including: a positive electrode including a positive electrode active material; a negative electrode including a negative electrode active material; and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode active material comprises at least one lithium-containing composite oxide represented by the following general formula:  $\text{Li}_x\text{M}^1_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$  where  $\text{M}^1$  and  $\text{M}^2$  are different elements,  $\text{M}^1$  is Ni or Co,  $\text{M}^2$  is at least one selected from Ni, Co, Mn, Mg, and Al,  $1 \leq x \leq 1.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.7$ . The negative electrode active material comprises at least one selected from the group consisting of silicon, tin, a silicon-containing alloy, and a tin-containing alloy. At least one of the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous electrolyte includes an organic peroxide.

[0011]

In the lithium secondary battery, it is preferred that the organic peroxide be at least one selected from the group consisting of hydroperoxides, dialkylperoxides, peroxy esters, diacylperoxides, peroxyketals, and ketone peroxides.

[0012]

In the lithium secondary battery, it is preferred that the organic peroxide be included in the non-aqueous

electrolyte.

[0013]

In the lithium secondary battery, it is preferred that the organic peroxide account for 0.1 to 5 % by weight of the non-aqueous electrolyte.

[0014]

In the lithium secondary battery, it is preferred that the organic peroxide be included in the negative electrode.

[0015]

In the lithium secondary battery, it is preferred that the negative electrode active material comprise a silicon-containing alloy.

[0016]

In the lithium secondary battery, it is further preferred that the silicon-containing alloy comprise: a solid solution including silicon and at least one transition metal element selected from the group consisting of Ti, Ni, Co, Fe, and Cu; or an alloy including silicon and at least one intermetallic compound selected from the group consisting of  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$ , and  $\text{Cu}_3\text{Si}$ .

[0017]

In the lithium secondary battery, it is further preferred that the intermetallic compound be  $\text{TiSi}_2$ .

Effects of the Invention

[0018]

The present invention can improve the battery capacity of lithium secondary batteries while improving their cycle characteristics.

#### Brief Description of Drawing

[0019]

[FIG. 1] FIG. 1 is a longitudinal sectional view schematically showing a lithium secondary battery in accordance with one embodiment of the present invention.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0020]

FIG. 1 shows a lithium secondary battery according to one embodiment of the present invention.

The lithium secondary battery of FIG. 1 includes a stainless steel battery case 18, an electrode plate group contained in the case 18, and a non-aqueous electrolyte (not shown).

The electrode plate group comprises a positive electrode 11, a negative electrode 12, and a polyethylene separator 13, and the positive electrode 11 and the negative electrode 12 are spirally wound with the separator 13 interposed therebetween. An upper insulator plate 16 and a lower insulator plate 17 are placed on top of and under the electrode plate group, respectively. The opening of a case 18

is sealed by crimping the opening edge of the case 18 onto a sealing plate 19.

Also, the positive electrode 11 is fitted with one end of an aluminum positive electrode lead 14, and the other end of the positive electrode lead 14 is connected to the sealing plate 19. The sealing plate 19 is electrically connected to a positive electrode terminal 20. The negative electrode 12 is fitted with one end of a nickel negative electrode lead 15, and the other end of the negative electrode lead 15 is connected to the case 18, which also serves as the negative electrode terminal.

[0021]

The positive electrode 11 includes a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer carried by the positive electrode current collector. Likewise, the negative electrode 12 includes a negative electrode current collector and a negative electrode active material layer carried by the negative electrode current collector.

[0022]

In the present invention, lithium-containing composite oxides represented by the general formula:  
 $\text{Li}_x\text{M}^1_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$  ( $\text{M}^1$  and  $\text{M}^2$  are different elements,  $\text{M}^1$  is Ni or Co,  $\text{M}^2$  is at least one selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, Mg, and Al,  $1 \leq x \leq 1.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.7$ ) are used as positive electrode active materials.

[0023]

Among them, it is preferred to use a lithium-containing composite oxide (A) represented by  $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{Mg}_b\text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.1$ ), a lithium-containing composite oxide (B) represented by  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.35$ ), or a lithium composite oxide (C) represented by  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-(b+c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.5$ ) as a positive electrode active material.

[0024]

In the lithium-containing composite oxide (A), by replacing 0.5% to 10% by mole of cobalt with magnesium, it is possible to suppress, for example, lattice distortion, structural destruction, and particle cracking of the positive electrode active material during charge and discharge.

[0025]

In the lithium-containing composite oxide (B), by replacing 10% to 35% by mole of Ni with Co, it becomes possible to suppress a change in crystal structure caused by charge and discharge, thereby providing a positive electrode active material with a high capacity and excellent cycle characteristics.

Also, in the lithium composite oxide (B), 1% to 10% by mole of Ni may be replaced with Al in order to improve thermal stability.

[0026]

In the lithium composite oxide (C), 10 to 50 % by

mole of Ni is replaced with Co, and further, 10 to 50 % by mole of Ni is replaced with Mn. Thus, the lithium composite oxide (C) is an inexpensive material, but has higher capacity than the commonly known manganese spinel oxide,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , since it contains Ni.

[0027]

The above-mentioned lithium composite oxides (A) to (C) may be used singly or in combination of two or more of them.

[0028]

As the negative electrode active material, a material having a higher theoretical capacity than carbon materials such as graphite is used. Such materials include: metal materials such as silicon (Si), tin (Sn), and aluminum (Al); alloys and intermetallic compounds including the above-mentioned metal materials; and lithium (Li) metal. Among them, at least one selected from the group consisting of metals such as Si or Sn, Si-containing alloys, and Sn-containing alloys is preferable since they have high capacities. Further, Si is more preferable as the negative electrode active material, since it has both large volume capacity density and large weight capacity density.

[0029]

When the negative electrode active material includes Si, the negative electrode active material preferably includes a phase that neither absorbs nor desorbs lithium in addition



to the Si phase, in order to effectively suppress volume changes during charge and discharge while maintaining the high capacity.

For example, when the negative electrode active material is a silicon-containing alloy, exemplary phases that neither absorb nor desorb lithium include: phases comprising silicon and at least one transition metal selected from Ti, Ni, Co, Fe, Cu, Zr and the like; alloy phases comprising silicon and the above-mentioned at least one transition metal; intermetallic compound phases comprising silicon and the above-mentioned at least one transition metal; and conductive ceramics phases comprising TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or the like.

[0030]

Among them, phases comprising silicon and at least one transition metal selected from the group consisting of Ti, Ni, Co, Fe and Cu, alloy phases comprising silicon and the above-mentioned at least one transition metal, and intermetallic compound phases comprising silicon and the above-mentioned at least one transition metal are preferred. Exemplary phases comprising silicon and at least one transition metal selected from Ti, Ni, Co, Fe, Cu, Zr, and the like include: solid solution phases comprising silicon and at least one transition metal element selected from the group consisting of Ti, Ni, Co, Fe and Cu; and alloy phases comprising silicon and at least one intermetallic compound

selected from the group consisting of  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$ , and  $\text{Cu}_3\text{Si}$ .

In this case, it is further preferred that the above-mentioned at least one transition metal include Ti. Also, among these phases, phases comprising  $\text{TiSi}_2$  are particularly preferred. This is because  $\text{TiSi}_2$  has a high electronic conductivity.

It should be noted that a mixture of the above-mentioned material, such as alloy, with carbon material, such as graphite, may be used as the negative electrode active material unless the feature of high capacity is not impaired.

[0031]

The non-aqueous electrolyte contains a non-aqueous solvent and a lithium salt dissolved in the non-aqueous solvent. Exemplary non-aqueous solvents include: cyclic carbonates with a saturated hydrocarbon group, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate; cyclic carbonates with a saturated hydrocarbon group, such as vinylene carbonate and vinyl ethylene carbonate; cyclic carboxylic acid esters such as  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone, and furanone; chain carbonates such as diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate; chain ethers such as 1,2-dimethoxy ethane, 1,2-diethoxy ethane and ethoxymethoxyethane; cyclic ethers such as tetrahydrofuran and 2-methyltetrahydrofuran; aprotic organic solvents such as dimethyl sulfoxide, 1,3-

dioxolane, formamide, acetamido, dimethylformamide, dioxolane, acetonitrile, propanenitrile, nitromethane, ethyl monoglyme, phosphoric acid ester derivatives, trimethoxymethane, dioxolane derivatives, sulfolane, methylsulfolane, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 3-methyl-2-oxazolidinone, ethyl ether, 1,3-propanesultone, anisole, dimethyl sulfoxide, and N-methylpyrrolidone. These non-aqueous solvents may be used singly or in combination of two or more of them.

It should be noted that the non-aqueous solvent is not to be limited to those listed above; unless the effects of the invention are impaired, it is also possible to use, as the non-aqueous solvent, cyclic carbonates, cyclic carboxylic acid esters, and chain carbonates in which a part of the hydrocarbon group is replaced with a halogen element such as fluorine.

[0032]

Exemplary lithium salts include  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiAsF}_6$ . It is also possible to use lithium perfluoroalkyl sulfonic acid imides, such as  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ , lithium perfluoroalkyl sulfonic acid methides, such as  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , and the like. These lithium salts may be used singly or in combination of two or more of them.

[0033]

Further, in the present invention, at least one of the positive electrode, the negative electrode and the non-

aqueous electrolyte includes an organic peroxide.

[0034]

Exemplary organic peroxides include hydroperoxides, dialkylperoxides, peroxy esters, diacylperoxides, peroxyketals, and ketone peroxides. These organic peroxides may be used singly or in combination of two or more of them.

[0035]

Exemplary hydroperoxides include: those with a saturated hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group, such as methyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, isopropyl hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, and cumene peroxide; and peracids such as performic acid, peracetic acid, and m-chloroperbenzoic acid.

Exemplary dialkylperoxides include diethyl peroxide, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-t-butylperoxy hexane, 1,3-bis-t-butylperoxy isopropyl benzene, t-butyl cumyl peroxide, and di-t-butyl peroxide.

Exemplary peroxy esters include  $\alpha$ -cumyl peroxyneodecanate, and exemplary diacylperoxides include diisobutyryl peroxide, bis-3,5,5-trimethyl hexanoyl peroxide, dilauroyl peroxide, and benzoyl peroxide. Also, peroxyketals include 1,1-di-t-butylperoxy cyclohexane.

Exemplary ketone peroxides include acetyl acetone peroxide, cyclohexanone peroxide, and methyl ethyl ketone peroxide.

[0036]

The organic peroxide included in the battery reacts with the negative electrode, so that a film comprising the organic peroxide is formed on the negative electrode. Since organic peroxides are highly reactive, the film comprising the organic peroxide is formed in an earlier stage than a film comprising non-aqueous electrolyte components such as a non-aqueous solvent and a solute. Also, since this film is dense and firm, it has excellent stability. Thus, this film suppresses decomposition of non-aqueous electrolyte components, thereby preventing continuous formation of a film comprising non-aqueous electrolyte components. Accordingly, it becomes possible to reduce degradation of charge/discharge efficiency.

[0037]

Also, the film comprising the organic peroxide is also formed on the positive electrode, and it is believed that the contact between the positive electrode active material and the non-aqueous electrolyte is reduced. Hence, it is possible to reduce leaching of metal elements from the positive electrode active material and prevent the positive electrode active material surface from becoming inactivated.

[0038]

Also, the use of the above-mentioned positive electrode active material and negative electrode active material makes it possible to improve battery capacity.

[0039]

As described above, the present invention uses the

above-described positive electrode active material, negative electrode active material, and organic peroxide in combination. This makes it possible to reduce continuous formation of a film on the negative electrode due to decomposition of non-aqueous electrolyte components and suppress leaching of metal elements from the positive electrode active material. Accordingly, it is possible to improve battery capacity while improving cycle characteristics relative to conventional ones.

[0040]

When the organic peroxide is included in the positive electrode active material layer, it is preferred that the organic peroxide account for 0.01 to 0.1 % by weight of the positive electrode active material layer.

[0041]

When the organic peroxide is included in the negative electrode active material layer, it is preferred that it account for 0.01 to 0.1 % by weight of the negative electrode active material layer.

[0042]

When the organic peroxide is included in the non-aqueous electrolyte, it is preferred that the organic peroxide account for 0.1 to 5 % by weight of the non-aqueous electrolyte. If the amount of the organic peroxide is less than 0.1% by weight, the effect of protecting the negative electrode may not be sufficient, thereby resulting in degradation of cycle characteristics. If the amount of the

organic peroxide exceeds 5% by weight, the lithium-ion conductivity of the non-aqueous electrolyte may lower, thus leading to deterioration of rate characteristics.

[0043]

It is preferred that the organic peroxide be included in the negative electrode, in order to prevent metal elements from leaching out of the positive electrode active material and to facilitate the formation of the film comprising the organic peroxide on the negative electrode.

[0044]

As described above, the inclusion of the above-described positive electrode active material, negative electrode active material and organic peroxide makes it possible to achieve high voltage and high capacity while improving cycle characteristics.

[0045]

The organic peroxide may be added to the positive electrode and/or negative electrode by various methods. For example, when the organic peroxide is added to the negative electrode, a predetermined amount of the organic peroxide may be added to a negative electrode mixture paste comprising the negative electrode active material, a conductive agent, and a binder. Also, by immersing a prepared negative electrode plate in a solvent containing the organic peroxide for a given period of time, the organic peroxide can be included in the negative electrode. This also applies to the positive

electrode.

Also, when the organic peroxide is included in the non-aqueous electrolyte, a predetermined amount of the organic peroxide may be added to the non-aqueous electrolyte.

[0046]

The lithium secondary battery according to the present invention may have any shape. For example, the present invention is applicable to lithium secondary batteries of any type, such as coin-type, button-type, sheet-type, layered-type, cylindrical-type, flat-type, rectangular-type, or large-type such as those used in electric vehicles.

[0047]

The present invention is hereinafter described more specifically by way of Examples. These examples, however, are not to be construed as limiting in any way the present invention.

#### Example 1

[0048]

(Batteries A1 to A7)

(Negative electrode preparation)

A Ti-Si alloy obtained by a melting method was used as the starting material, and a negative electrode active material was prepared by a mechanical alloying method using the starting material. In the starting material, the Ti/Si ratio was 37% by weight of Ti/63% by weight of Si. Also, the



mechanical alloying was performed using a vibration ball mill (available from Chuo Kakohki Industries, Ltd., item code: FV-30) equipped with a stainless steel container with an internal volume of 95 liters.

Specifically, 2.5 kg of the starting material and 300 kg of 1-inch-diameter stainless steel balls were placed into the container of the vibration ball mill, and the pressure inside the container was reduced. Next, argon gas was introduced into the container until the pressure therein became 1 atmospheric pressure. Subsequently, mechanical alloying was performed for 72 hours with the amplitude of the vibration ball mill set to 8 mm and the revolution frequency of the drive motor set to 1200 rpm.

[0049]

The identification of the product obtained by the mechanical alloying and the evaluation of its crystal state were carried out by X-ray diffraction analysis.  $\text{CuK}\alpha$  radiation was used as the X-ray source, with the acceleration voltage set to 50 kV and the acceleration current set to 150 mA. As a result, only the peak attributed to  $\text{TiSi}_2$  was observed, and no peak attributable to Si crystal was found. The negative electrode active material produced was found to have two phases consisting of an amorphous Si phase and a crystalline  $\text{TiSi}_2$  phase.

The alloy obtained by the mechanical alloying was classified, and the classified particles with a mean particle

size of 5  $\mu\text{m}$  were used as the negative electrode active material.

[0050]

A negative electrode mixture paste was prepared by mixing 75 parts by weight of the negative electrode active material, 15 parts by weight of acetylene black (available from Denki Kagaku Kogyo K.K., trade name: DENKA BLACK, mean primary particle size: 40 nm) serving as a conductive agent, and 10 parts by weight of polyacrylic acid serving as a binder with pure water and kneading the mixture. At this time, the addition of polyacrylic acid was done by using an aqueous polyacrylic acid solution (available from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., polyacrylic acid solid content: 25% by weight).

The resultant negative electrode mixture paste was applied onto a current collector made of a 10- $\mu\text{m}$ -thick electrolytic copper foil by a doctor blade process and rolled to a suitable thickness. This was then dried at 100°C for 12 hours, to obtain a negative electrode. It should be noted that the above-mentioned acetylene black was in the form of agglomerated primary particles. This also applies to the following Examples.

[0051]

(Positive electrode preparation)

$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  was used as the positive electrode active material. The preparation method of  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  is

described below.

An aqueous solution containing cobalt sulfate at a concentration of 0.98 mol/L and magnesium sulfate at a concentration of 0.02 mol/L was continuously supplied to a reaction vessel, and sodium hydroxide was dropped into the reaction vessel such that the pH of the aqueous solution was 10 to 13. In this way, a composite hydroxide including cobalt and magnesium, which was an active material precursor, was synthesized. The precursor was thoroughly washed with water, followed by drying. The composition of the resultant precursor was  $\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$ .

[0052]

The precursor obtained in the above manner and lithium carbonate were mixed together such that the molar ratio of lithium/cobalt/magnesium was 1:0.98:0.02, to form a mixture. This mixture was preliminarily baked at 600°C for 10 hours, to obtain a preliminarily baked material. The preliminarily baked material was then pulverized, and the pulverized preliminarily baked material was again baked at 900°C for 10 hours, to obtain a baked material. The resultant baked material was pulverized and classified, to obtain a positive electrode active material represented by the formula  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ . The mean particle size of the resultant positive electrode active material was 7  $\mu\text{m}$ .

[0053]

90 parts by weight of  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  powder, 2 parts

by weight of acetylene black serving as a conductive agent, 3 parts by weight of polyvinylidene fluoride powder serving as a binder were mixed together, to form a mixture. N-methyl-2-pyrrolidone was added to the resultant mixture, to form a positive electrode mixture paste. This positive electrode mixture paste was applied onto a positive electrode current collector made of a 15- $\mu$ m-thick aluminum foil by a doctor blade process and then thoroughly dried, to obtain a positive electrode.

[0054]

(Non-aqueous electrolyte preparation)

Non-aqueous electrolytes A1 to A7 were prepared by dissolving  $\text{LiPF}_6$  at a concentration of 1M in a solvent mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) in a volume ratio of 1:1, and adding an organic peroxide as shown in Table 1 to the resultant solution. The amount of the organic peroxide was made 5% by weight of the non-aqueous electrolyte. Also, the organic peroxides used were those available on the market.

[0055]

(Cylindrical battery production)

A cylindrical battery as illustrated in FIG. 1 was produced.

First, an aluminum positive electrode lead 14 was attached to a positive electrode 11 by ultrasonic welding. Likewise, a copper negative electrode lead 15 was attached to

a negative electrode 12. Subsequently, the positive electrode 11 and the negative electrode 12 were spirally wound with a belt-like separator 13 made of porous polyethylene interposed therebetween, to form an electrode group. The separator 13 used was wider than the positive electrode and the negative electrode.

An upper insulator plate 16 and a lower insulator plate 17, both of which were made of polypropylene, were mounted on top of and under the resultant electrode group, respectively, and the electrode group was then inserted into a battery case 18. The other end of the positive electrode lead 14 was coupled to the back face of a sealing plate 19 that was electrically connected to a positive electrode terminal 20. Also, the other end of the negative electrode lead 15 was coupled to the bottom face of the battery case 18.

Thereafter, a predetermined amount of the non-aqueous electrolyte A1 was injected into the battery case 18, and the opening edge of the battery case 18 was crimped onto the sealing plate 19, to seal the battery. In this way, a lithium secondary battery was produced. This battery was designated as a battery A1.

[0056]

Also, lithium secondary batteries were produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of the non-aqueous electrolytes A2 to A7. The resultant batteries were designated as batteries A2 to A7.

[0057]

(Batteries A8 and A9)

Batteries A8 and A9 were produced in the same manner as in the production of the battery A1, except that a negative electrode including a Si thin film as the negative electrode active material was used and that cumene peroxide or m-chloroperbenzoic acid was used as the organic peroxide included in the non-aqueous electrolyte.

[0058]

The negative electrode including a Si thin film was produced as follows.

A 7- $\mu$ m-thick silicon layer was formed on a negative electrode current collector made of a 20- $\mu$ m-thick copper foil by RF magnetron sputtering using silicon as the target. RF magnetron sputtering was performed using an RF magnetron sputtering device whose vacuum chamber was equipped with a rotary drum. The sputtering was performed by reducing the pressure of the vacuum chamber to  $8 \times 10^{-4}$  Pa or less and introducing argon gas into the vacuum chamber at a flow rate of 50 sccm. RF electric power was 350 W. The negative electrode current collector was secured to the rotary drum in the vacuum chamber.

[0059]

(Battery A10)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A2, except for the

use of lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) as the positive electrode active material. The resultant battery was designated as a battery A10. Lithium cobaltate was produced as follows.

Lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) and cobalt carbonate ( $\text{CoCO}_3$ ) were mixed together in a predetermined molar ratio, to form a mixture. This mixture was baked at  $900^\circ\text{C}$ , to obtain a baked material. The resultant baked material was pulverized and classified, to obtain a positive electrode active material represented by the formula  $\text{LiCoO}_2$ . The mean particle size of the resultant positive electrode active material was  $8.5\ \mu\text{m}$ .

[0060]

(Battery A11)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A2, except for the use of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  as the positive electrode active material. The resultant battery was designated as a battery A11.

[0061]

The method for producing  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  is described below.

An aqueous solution containing nickel sulfate at a concentration of  $0.85\ \text{mol/L}$  and cobalt sulfate at a concentration of  $0.15\ \text{mol/L}$  was continuously supplied to a reaction vessel, while sodium hydroxide was dropped into the reaction vessel such that the pH of the aqueous solution was 10 to 13. In this way, a composite hydroxide including nickel

and cobalt, which was an active material precursor, was synthesized. The precursor was thoroughly washed with water and dried. The composition of the resultant precursor was  $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ .

[0062]

The precursor thus obtained and lithium carbonate were mixed together such that the molar ratio of lithium/nickel/cobalt was 1:0.85:0.15, to form a mixture. This mixture was preliminarily baked at 500°C for 7 hours in an oxygen atmosphere, to obtain a preliminarily baked material. The preliminarily baked material was then pulverized, and the pulverized preliminarily baked material was again baked at 800°C for 15 hours, to obtain a baked material. The resultant baked material was pulverized and classified, to obtain a positive electrode active material represented by the formula  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ . The mean particle size of the resultant positive electrode active material was 9.5  $\mu\text{m}$ .

[0063]

(Battery A12)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A2, except for the use of  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  as the positive electrode active material. The resultant battery was designated as a battery A12. Herein,  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  was produced as follows.

[0064]

An aqueous solution containing nickel sulfate at a



concentration of 0.83 mol/L, cobalt sulfate at a concentration of 0.15 mol/L, and aluminum sulfate at a concentration of 0.02 mol/L was continuously supplied to a reaction vessel, while sodium hydroxide was dropped into the reaction vessel such that the pH of the aqueous solution was 10 to 13. In this way, a composite hydroxide including nickel, cobalt, and aluminum, which was an active material precursor, was synthesized. The precursor was thoroughly washed with water and dried. The composition of the resultant precursor was  $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ . [0065]

The precursor thus obtained and lithium carbonate were mixed together such that the molar ratio of lithium/nickel/cobalt/aluminum was 1:0.83:0.15:0.02, to form a mixture. This mixture was preliminarily baked at 500°C in an oxygen atmosphere for 7 hours, to obtain a preliminarily baked material. The preliminarily baked material was then pulverized, and the pulverized preliminarily baked material was again baked at 800°C for 15 hours, to obtain a baked material. The resultant baked material was pulverized and classified, to obtain a positive electrode active material represented by the formula  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ . The mean particle size of the resultant positive electrode active material was 10  $\mu\text{m}$ .

[0066]

(Battery A13)

A lithium secondary battery was produced in the same

manner as in the production of the battery A2, except for the use of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as the positive electrode active material. The resultant battery was designated as a battery A13. Herein,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  was produced as follows. In this positive electrode active material, the sum of the molar ratios of Ni, Mn, and Co is 1, and the molar ratio of Ni, the molar ratio of Mn, and the molar ratio of Co are the same.

[0067]

An aqueous solution containing equal moles of nickel sulfate, manganese sulfate, and cobalt sulfate, with their total being 1 mol/L, was continuously supplied to a reaction vessel, while sodium hydroxide was dropped into the reaction vessel such that the pH of the aqueous solution was 10 to 13. In this way, a composite hydroxide including nickel, manganese, and cobalt, which was an active material precursor, was synthesized. The precursor was thoroughly washed with water and dried. The composition of the resultant precursor was  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

[0068]

The precursor thus obtained and lithium carbonate were mixed together such that the molar ratio of lithium/nickel/manganese/cobalt was 1:1/3:1/3:1/3, to form a mixture. This mixture was preliminarily baked at 500°C in an oxygen atmosphere for 7 hours, to obtain a preliminarily baked material. The preliminarily baked material was then pulverized, and the pulverized preliminarily baked material

was again baked at 800°C for 15 hours, to obtain a baked material. The resultant baked material was pulverized and classified, to obtain a positive electrode active material represented by the formula  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . The mean particle size of the resultant positive electrode active material was 10  $\mu\text{m}$ .

[0069]

(Comparative batteries 1 and 2)

Lithium secondary batteries were produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  as the positive electrode active material, the use of the Ti-Si alloy or Si thin film as the negative electrode active material, and the use of a non-aqueous electrolyte containing no organic peroxide. The resultant batteries were designated as comparative batteries 1 and 2, respectively.

[0070]

(Comparative battery 3)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of graphite (mean particle size 20  $\mu\text{m}$ ) as the negative electrode active material instead of the Ti-Si alloy, and the use of m-chloroperbenzoic acid as the organic peroxide included in the non-aqueous electrolyte. The resultant battery was designated as a comparative battery 3.

[0071]

(Comparative battery 4)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of graphite (mean particle size 20  $\mu\text{m}$ ) as the negative electrode active material instead of the Ti-Si alloy, and the use of a non-aqueous electrolyte containing no organic peroxide. The resultant battery was designated as a comparative battery 4.

[0072]

(Comparative battery 5)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (mean particle size 8  $\mu\text{m}$ ) as the positive electrode active material, the use of the Ti-Si alloy as the negative electrode active material, and the use of m-chloroperbenzoic acid as the organic peroxide included in the non-aqueous electrolyte. The resultant battery was designated as a comparative battery 5.

[0073]

(Comparative battery 6)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as the positive electrode active material, the use of graphite as the negative electrode active material, and the use of m-chloroperbenzoic acid as the organic peroxide included in the non-aqueous electrolyte. The resultant

battery was designated as a comparative battery 6.

[0074]

(Evaluation)

Using the batteries A1 to A13 and comparative batteries 1 to 6, a charge/discharge cycle test was performed at 45°C as follows.

First, each battery was charged at a charge current of 0.2 C (1 C is the current value at the 1-hour rate) up to 4.15 V and discharged at a current of 0.2 C until the battery voltage reached 2.5 V, which constituted one cycle. This charge/discharge cycle was repeated 100 times. The discharge capacity at the 1st cycle was defined as battery capacity (mAh).

In this cycle test, there was a 30-minute interval after the completion of charge or after the completion of discharge.

[0075]

The ratio of the discharge capacity at the 100th cycle to the discharge capacity at the 1st cycle was expressed as a percentage, and this value was defined as capacity retention rate (%). Table 1 shows the results. It should be noted that the cycle life is better as the capacity retention rate is closer to 100%. Table 1 also shows the organic peroxides included in the non-aqueous electrolytes and battery capacities.

[0076]

[Table 1]

	Positive electrode active material	Negative electrode active material	Organic peroxide	Battery capacity (mAh)	Capacity retention rate (%)
Battery A1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	Cumene peroxide	2635	79
Battery A2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2642	85
Battery A3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	Diethyl peroxide	2611	76
Battery A4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	$\alpha$ -cumyl peroxyneodecanate	2629	74
Battery A5	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	Benzoyl peroxide	2623	77
Battery A6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	1,1-di-t-butylperoxy cyclohexane	2590	67
Battery A7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	Acetyl acetone peroxide	2636	72
Battery A8	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si thin film	Cumene peroxide	2640	78
Battery A9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si thin film	m-chloroperbenzoic acid	2725	82
Battery A10	$\text{LiCoO}_2$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2655	83
Battery A11	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2870	80
Battery A12	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2802	83
Battery A13	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2585	85
Compara. battery 1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si alloy	None	2635	57
Compara. battery 2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si thin film	None	2750	55
Compara. battery 3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Graphite	m-chloroperbenzoic acid	2280	82
Compara. battery 4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Graphite	None	2284	80
Compara. battery 5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Ti-Si alloy	m-chloroperbenzoic acid	2250	73
Compara. battery 6	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Graphite	m-chloroperbenzoic acid	1923	79

[0077]

As shown in Table 1, the batteries A1 to A13 exhibited improved cycle characteristics relative to the comparative batteries 1 to 2 including no organic peroxide.

On the other hand, in the case of the comparative battery 4 using graphite as the negative electrode active material and including no organic peroxide, its battery capacity was small.

[0078]

When the battery A2 is compared with the comparative battery 3 where only the negative electrode active material is different, the comparative battery 5 where only the positive electrode active material is different, or the comparative battery 6 where both positive electrode active material and negative electrode active material are different, it can be seen that the battery A2 is improved in both battery capacity and capacity retention rate. This is probably because the combination of the positive electrode active material including the lithium-containing composite oxide, negative electrode active material including Si or the like, and organic peroxide according to the present invention could prevent the continuous formation of a film comprising non-aqueous electrolyte components, as compared with conventional cases, thereby suppressing degradation of cycle characteristics.

[0079]

Also, the results of the batteries All to 13 indicate that the inclusion of the metal element, such as Al or Mn, in the positive electrode active material further suppresses degradation of cycle characteristics.

[0080]

Also, besides the organic peroxides used in this example, the use of organic peroxides such as hydroperoxides, dialkylperoxides, peroxy esters, diacylperoxides, peroxyketals, and ketone peroxides can also produce essentially the same results.

[0081]

Further, the use of positive electrode active materials in which cobalt or nickel is replaced with an element other than Al and Mn, or in which the ratio of the substituted other element is changed, can produce essentially the same results.

[0082]

Although this example used the Ti-Si alloy or Si thin film as the negative electrode active material, the use of metals that are composed only of one element and capable of absorbing and desorbing lithium other than Si, alloys including such metals, or lithium metal as the negative electrode active material can also produce essentially the same effects.

Example 2



[0083]

In this example, the content of an organic peroxide in the non-aqueous electrolyte was varied.

(Batteries B1 to B7)

Non-aqueous electrolytes were prepared by dissolving  $\text{LiPF}_6$  at a concentration of 1M in a solvent mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) in a volume ratio of 1:1 and adding an organic peroxide of m-chloroperbenzoic acid thereto. At this time, the amount of the organic peroxide was varied to 0.05% by weight, 0.1% by weight, 0.5% by weight, 1% by weight, 5% by weight or 10% by weight, of the non-aqueous electrolyte. The resultant non-aqueous electrolytes were designated as non-aqueous electrolytes B1 to B6, respectively.

Lithium secondary batteries were produced in the same manner as in the production of the battery A1, except for the use of these non-aqueous electrolytes. The resultant batteries were designated as battery B1 to battery B6.

[0084]

Using the batteries B1 to B6 thus obtained, their capacity retention rates were measured in the same manner as in Example 1. Table 2 shows the results. Table 2 also shows the ratios of the organic peroxide relative to the non-aqueous electrolyte (% by weight).

[0085]

[Table 2]

	Ratio of organic peroxide to non- aqueous electrolyte (wt %)	Capacity retention rate (%)
Battery B1	0.05	48
Battery B2	0.1	77
Battery B3	0.5	85
Battery B4	1.0	80
Battery B5	5.0	76
Battery B6	10	54

[0086]

The results of Table 2 indicate that the cycle characteristics are improved by making the amount of the organic peroxide 0.1% by weight to 5% by weight of the non-aqueous electrolyte. It should be noted that even when other organic peroxides than m-chloroperbenzoic acid were used, essentially the same tendency could be obtained by making the amount of the organic peroxide 0.1 to 5 % by weight of the non-aqueous electrolyte.

### Example 3

[0087]

In this example, batteries with an organic peroxide included in the non-aqueous electrolyte, negative electrode, or positive electrode were evaluated.

(Battery C1)

(Negative electrode preparation)

A negative electrode mixture was prepared by mixing 75 parts by weight of the Ti-Si alloy produced in Example 1, serving as the negative electrode active material, 15 parts by weight of acetylene black (Denki Kagaku Kogyo K.K., trade name: DENKA BLACK, mean primary particle size: 40 nm), and 10 parts by weight of polyvinylidene fluoride (PVDF). 100 parts by weight of this negative electrode mixture was mixed with 0.05 part by weight of m-chloroperbenzoic acid, to form a mixture. N-methyl-2-pyrrolidone was added to this mixture, to prepare a negative electrode mixture paste. This negative electrode mixture paste was applied onto a negative electrode current collector made of a 10- $\mu$ m-thick electrolytic copper foil by a doctor blade process, rolled to a suitable thickness, and dried at 60°C, to obtain a negative electrode.

[0088]

(Positive electrode preparation)

$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  was used as the positive electrode active material. This was prepared in the same manner as in the production of the battery A11.

90 parts by weight of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  powder, 2 parts by weight of acetylene black, and 3 parts by weight of polyvinylidene fluoride powder were mixed together, to obtain a mixture. N-methyl-2-pyrrolidone was added to the resultant mixture, to form a positive electrode mixture paste. This positive electrode mixture paste was applied onto a positive electrode current collector made of a 15- $\mu$ m-thick aluminum

foil by a doctor blade process and thoroughly dried, to obtain a positive electrode.

[0089]

(Non-aqueous electrolyte preparation)

A non-aqueous electrolyte was prepared by dissolving  $\text{LiPF}_6$  at a concentration of 1.2 M in a solvent mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (DMC) in a volume ratio of 1:2.

[0090]

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery A2, except for the use of the negative electrode, positive electrode and non-aqueous electrolyte thus produced. The resultant battery was designated as a battery C1.

[0091]

(Battery C2)

(Non-aqueous electrolyte preparation)

A non-aqueous electrolyte was prepared by dissolving  $\text{LiPF}_6$  at a concentration of 1.2 M in a solvent mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (DMC) in a volume ratio of 1:2 and adding m-chloroperbenzoic acid thereto. The amount of m-chloroperbenzoic acid was made 0.5% by weight of the non-aqueous electrolyte.

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery C1, except that this non-aqueous electrolyte was used and that no organic

peroxide was added to the negative electrode. The resultant battery was designated as a battery C2.

[0092]

(Battery C3)

(Positive electrode preparation)

90 parts by weight of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  powder, 2 parts by weight of acetylene black, 3 parts by weight of polyvinylidene fluoride powder, and 0.05 part by weight of m-chloroperbenzoic acid were mixed together, to form a mixture. N-methyl-2-pyrrolidone was added to the resultant mixture, to form a positive electrode mixture paste. A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery C1, except that this positive electrode mixture paste containing m-chloroperbenzoic acid was used and that m-chloroperbenzoic acid was not added to the negative electrode. The resultant battery was designated as a battery C3.

[0093]

(Comparative battery 7)

A lithium secondary battery was produced in the same manner as in the production of the battery C1, except that no organic peroxide was added to the negative electrode. The resultant battery was designated as a comparative battery 5.

[0094]

Using the batteries C1 to C3 and comparative battery 7, their battery capacities and capacity retention rates were obtained in the same manner as in Example 1. Table 3 shows

the results. Table 3 also shows the parts to which the organic peroxide is added.

[0095]

[Table 3]

	Part to which organic peroxide is added	Battery capacity (mAh)	Capacity retention rate (%)
Battery C1	Negative electrode	2865	83
Battery C2	Non-aqueous electrolyte	2846	75
Battery C3	Positive electrode	2822	69
Comparative battery 7	—	2833	51

[0096]

From the results of Table 3, it can be seen that the batteries C1 to C3 have improved capacity retention rates than the comparative battery 7. Also, it can be seen that in the case of the battery C1 with m-chloroperbenzoic acid included in the negative electrode, its cycle characteristics are improved more remarkably and in a less amount than in the case of the battery C2 with m-chloroperbenzoic acid added to the non-aqueous electrolyte and the battery C3 with m-chloroperbenzoic acid added to the positive electrode.

It should be noted that even the use of other organic peroxides than m-chloroperbenzoic acid resulted in essentially the same tendency.

#### Industrial Applicability

[0097]

The lithium secondary battery according to the

present invention has a high capacity and improved cycle characteristics, so it can be used as a power source for personal digital assistants, portable electronic appliances, small-sized power storage devices for home-use, two-wheeled motor vehicles, electric vehicles, hybrid electric vehicles, etc.